

RECORDING MEDIUM AND RECORDING SOLUTION

Patent Number: JP11348418
Publication date: 1999-12-21
Inventor(s): SUGIYAMA ATSUSHI;; ONISHI HIROYUKI;; SANO YUKARI
Applicant(s): SEIKO EPSON CORP
Requested Patent: ☐ JP11348418
Application Number: JP19980264488 19980918
Priority Number(s):
IPC Classification: B41M5/00; B41J2/01; C09D11/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a practical recording medium and recording solution, which are capable of forming a picture prominent in resistance to light.

SOLUTION: A recording medium is obtained employing both of water-soluble or easily water-dispersible fine particle or radical quencher [hindered amine base compound] and easily water-dispersible fine particle or inorganic ultraviolet ray absorbing agent [consisting of at least either one of titanium oxide(TiO_2), zinc oxide(ZnO) or cerium oxide(CeO_2)]. Recording solution contains the hindered amine base compound and the inorganic ultraviolet ray absorbing agent.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-348418

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

B

E

B 4 1 J 2/01

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-264488

(22) 出願日 平成10年(1998)9月18日

(31) 優先権主張番号 特願平10-96214

(32) 優先日 平10(1998)4月8日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 杉山 淳

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(72) 発明者 大西 弘幸

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(72) 発明者 佐野 ゆかり

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 宮越 典明

(54) 【発明の名称】 記録媒体および記録液

(57) 【要約】

【課題】 耐光性に優れた画像を形成することができる実用的な記録媒体及び記録液を提供すること。

【解決手段】 水溶性若しくは水に易分散性の微粒子であるラジカルクエンチャー〔ヒンダードアミン系化合物〕と、水に易分散性の微粒子である無機系紫外線吸収剤〔酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛(ZnO)または酸化セリウム(CeO_2)の内の少なくとも何れか1つよりなる無機系紫外線吸収剤〕とを併用した記録媒体。該ヒンダードアミン系化合物と該無機系紫外線吸収剤とを含有してなる記録液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラジカルクエンチャーと無機系紫外線吸収剤を用いることを特徴とする記録媒体。

【請求項2】 前記ラジカルクエンチャーが水溶性若しくは水に易分散性の微粒子であること、前記無機系紫外線吸収剤が水に易分散性の微粒子であることを特徴とする請求項1に記載の記録媒体。

【請求項3】 前記記録媒体が、基材の表面にインク受容層を形成してなる記録媒体であって、該基材中にラジカルクエンチャーと無機系紫外線吸収剤とを含有してなることを特徴とする請求項1又は2に記載の記録媒体。

【請求項4】 前記記録媒体が、基材の表面にインク受容層を形成してなる記録媒体であって、該基材表面にラジカルクエンチャーと無機系紫外線吸収剤とを含有する層をコーティングしてなることを特徴とする請求項1又は2に記載の記録媒体。

【請求項5】 前記記録媒体が、基材の表面にインク受容層を形成してなる記録媒体であって、該インク受容層にラジカルクエンチャーと無機系紫外線吸収剤とを含有してなることを特徴とする請求項1又は2に記載の記録媒体。

【請求項6】 前記記録媒体が非コート紙からなり、抄紙時に、ラジカルクエンチャーと無機系紫外線吸収剤とを配合してなることを特徴とする請求項1又は2に記載の記録媒体。

【請求項7】 前記ラジカルクエンチャーが、ヒンダードアミン系化合物であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項8】 前記無機系紫外線吸収剤が、酸化チタン、酸化亜鉛又は酸化セリウムの内の少なくとも1つであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項9】 前記酸化チタン、酸化亜鉛又は酸化セリウムが、Al、Si又はZrの含水金属酸化物の内の少なくとも1つで被覆されていることを特徴とする請求項8に記載の記録媒体。

【請求項10】 ラジカルクエンチャーと無機系紫外線吸収剤を含有してなることを特徴とする記録液。

【請求項11】 前記ラジカルクエンチャーが水溶性若しくは水に易分散性の微粒子であること、前記無機系紫外線吸収剤が水に易分散性の微粒子であることを特徴とする請求項10に記載の記録液。

【請求項12】 前記記録液が染料系記録液からなり、該染料系記録液にラジカルクエンチャーと無機系紫外線吸収剤とを配合してなることを特徴とする請求項10又は11に記載の記録液。

【請求項13】 前記記録液が顔料系記録液からなり、該顔料の表面にラジカルクエンチャーと無機系紫外線吸収剤の内の少なくとも1つをコーティングしてなることを特徴とする請求項10又は11に記載の記録液。

【請求項14】 前記ラジカルクエンチャーが、ヒンダードアミン系化合物であることを特徴とする請求項10～13のいずれかに記載の記録液。

【請求項15】 前記無機系紫外線吸収剤が、酸化チタン、酸化亜鉛又は酸化セリウムの内の少なくとも1つであることを特徴とする請求項10～13のいずれかに記載の記録液。

【請求項16】 前記酸化チタン、酸化亜鉛または酸化セリウムが、Al、SiまたはZrの含水金属酸化物の内の少なくとも1つで被覆されていることを特徴とする請求項15に記載の記録液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、記録媒体および記録液に関し、特に、インクジェット記録方式に好適な記録媒体および記録液であって、保存性、なかでも特に耐水性を良好に保ったまま耐光性に優れた画像を形成することができる記録媒体および記録液に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式により形成された記録画像の耐候性、耐光性、耐水性、保存性、耐変褪色性などを改善するため、インクジェット用記録媒体や記録液に光安定剤や紫外線吸収剤を含有させる試みが従来から提案されている。

【0003】例えば、特公平 4-34512号公報には、インクジェット用記録媒体にヒンダードアミン系光安定剤を含有させることで、黒インク画像の変褪色の改良、黒インク画像またはマゼンタインク画像の耐光性の改善を図ることが記載されている。

【0004】また、特開平 62-261476号公報には、基材の表面にインク受容層を形成した記録媒体であって、このインク受容層に有機系紫外線吸収剤を含有させることにより、耐水性、耐摩耗性、耐光性、色彩性、視感などに優れた記録画像を得ることについて記載されている。さらに、特開平 3-13376号公報には、インク受容層にヒンダードフェノール系化合物とヒンダードアミン系化合物を含有させることで、高画像濃度を保持し、変色による画像の劣化を抑制する記録媒体を提供することが開示されている。

【0005】一方、特開平5-239389号公報には、インクジェット用の染料系記録液にヒンダードアミン系などの光安定剤を含有させることで、変色、褪色がなく、高品位の安定した記録画像を得ることについて開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前記従来の光安定剤や紫外線吸収剤を含有させたインクジェット用記録媒体や記録液では、

①単独では耐光性が不充分であり、

②紫外線吸収剤は、光触媒となって耐光性があまり良く

ならないばかりか、色によってはかえって耐光性を悪化させてしまう、などの欠点、問題点があった。

【0007】また、光安定剤や紫外線吸収剤の添加量によっては記録媒体の強度（インク受容層強度）やインクの吸収性、インクの吐出性などに悪影響を与えてしまい、実用性を大きく損なってしまうという問題点もある。

【0008】そこで、インクジェット記録方式により形成された記録画像の耐光性を改善しながら、実用性に優れた記録媒体および記録液の出現が強く要望されている。

【0009】本発明は、上記欠点、問題点を解消し、かつ上記要望に沿う記録媒体、記録液を提供することを目的とする。即ち、本発明の目的は、耐光性に優れた画像を形成することができる実用的な記録媒体及び記録液を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】そして、本発明に係る記録媒体および記録液は、ラジカルエンチャーと無機系紫外線吸収剤とを併用すること（請求項1、10）、具体的には、水溶性若しくは水に易分散性の微粒子であるラジカルエンチャー〔ヒンダードアミン系化合物〕と、水に易分散性の微粒子である無機系紫外線吸収剤〔酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛(ZnO)または酸化セリウム(CeO_2)〕の内の少なくとも何れか1つよりなる無機系紫外線吸収剤〕とを用いることを特徴とし、これにより上記目的を達成したものである。

【0011】（作用）本発明において、ラジカルエンチャーと無機系紫外線吸収剤とを併用することにより、以下に示す作用効果が生じる。

- ・ラジカルエンチャー→色素材料の光ラジカル化による直接分解反応の抑制、酸素ラジカルのクエンチ
- ・無機系紫外線吸収剤→約400nm以下の短波長（紫外線）を吸収する作用（この時吸収された光エネルギーは、熱に緩和される以外にラジカル生成も起こしてしまう）

- ・ラジカルエンチャーと無機系紫外線吸収剤との併用による相乗効果→（例えば、酸化チタン(TiO_2)→紫外線を吸収してラジカル発生→このラジカルの作用により酸化反応を加速する→ラジカルエンチャーはこのラジカル酸化反応を防止する作用を生じる）

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に係る記録媒体の実施形態としては、基材の表面にインク受容層を形成してなる記録媒体であって、(1) 前記基材の表面に無機系紫外線吸収剤含有層をコーティングしたもの、若しくは、無機系紫外線吸収剤を含有した基材、の表面にラジカルエンチャー含有層をコーティングしてあるもの、(2) (1)において、無機系紫外線吸収剤とラジカルエンチャーを取り替えたもの、

(3) 前記インク受容層にラジカルエンチャーと無機系紫外線吸収剤とを配合したもの、であり、また、上記(1)、(2)と(3)との実施形態を組み合わせることもでき、これも本発明に包含されるものである。

【0013】記録媒体の上記基材として、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、キシレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリスチレン樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、ロジン樹脂、クマロンインデン樹脂、酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂等を使用することができる。そして、上記基材の表面にラジカルエンチャーと無機系紫外線吸収剤をコーティングする手段としては、スプレーコート、バーコート、ロールコート等の一般的なコーティング方法を用いることができる。

【0014】また、記録媒体として普通紙や合成紙を用いることもでき、この場合、この紙の表面にラジカルエンチャーと無機系紫外線吸収剤とを上記したようにコーティングするか、あるいは、抄紙時に、ラジカルエンチャーと無機系紫外線吸収剤を配合して得た紙を使用することもできる。

【0015】インク受容層としては、本発明で特に限定されるものではないが、インク受容層には、無機白色（無色）顔料が多く使用される。例えば、アルミナ水和物の多孔質層が好適である。その理由は、アルミナ水和物、すなわち、ペーマイト($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=1\sim 1.5$)は、インク吸収性が良好であると共に、色素を選択的によく吸収し、色濃度が高く鮮明な画像が得られるからである。また、インク受容層には、多孔質シリカ、コロイダルシリカの凝集体なども使用される。このようなインク受容層は、水溶性インクに対しては水濡れが良い。即ち、水分散性、水可溶性物からなるのが普通であり、そのコーティング液中にラジカルエンチャーと無機系紫外線吸収剤を配合することにより、耐光性に優れたものを得ることができる。

【0016】また、本発明に係る記録液の実施形態としては、染料系記録液または顔料系記録液にラジカルエンチャーと無機系紫外線吸収剤を配合するものである。

【0017】染料系記録液としては、ラジカルエンチャーを溶解若しくは分散し無機系紫外線吸収剤を分散したものの、ラジカルエンチャーを無機系紫外線吸収剤表面にコーティングしたもの、を加えたものでも良い。

【0018】顔料系記録液としては、ラジカルエンチャーを溶解若しくは分散し無機系紫外線吸収剤を分散したものの、ラジカルエンチャーを無機系紫外線吸収剤表面にコーティングしたもの、を加えたものでも良い。また、顔料表面にラジカルエンチャーを塗布しておくことにより、より効果を増すことができる。

【0019】記録液が顔料系記録液である場合、該顔料の表面にラジカルエンチャーと無機系紫外線吸収剤をコーティングした顔料を使用することができる。コーテン

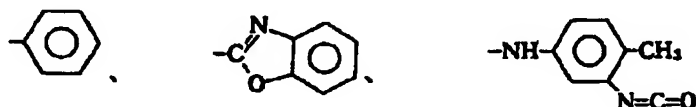
グ手段としては、予め顔料を分散した分散液を用意し、それにラジカルクエンチャー単独若しくは顔料の粒径より十分に小さい(例えば1/10の)紫外線吸収剤を加えて攪拌し、顔料表面に吸着させる。この時、界面活性剤などの吸着助剤を用いることもできる。

【0020】本発明の実施形態において、ラジカルクエンチャーとしては、特に限定するものではないが、ヒンダードアミン系化合物の使用が好ましい。その理由は、発生ラジカルをクエンチするための安定ラジカル生成能力が高く、また、クエンチ後に再生使用が可能なることにより長寿命であるためである。

【0021】ヒンダードアミン系化合物としては、下記の式で示されるヒンダードアミンを分子内に1個以上持つ化合物を用いるが、従来公知の他のヒンダードアミン系化合物も用いることができる。

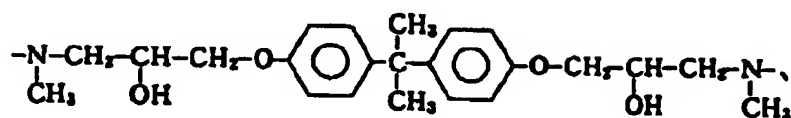
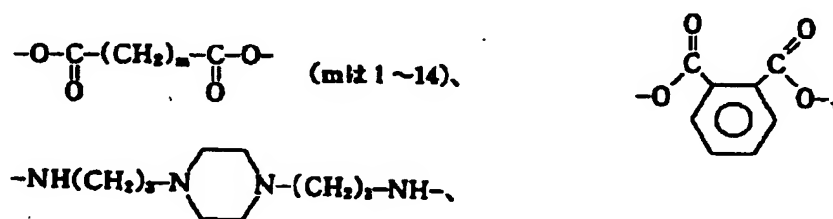
【0022】

【化1】



【0025】等を表わす)。また、n=2のときは

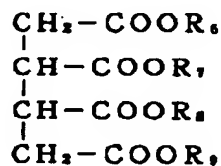
【0026】



【0027】 $-NH(CH_2)_3NH-$ 、 $-NHCSS$ 、 $-M-CN H-$ (Mは2価の金属原子) 等を表わす。またAがポリマーであることも可能である]で表わされる化合物、又は、

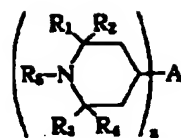
【0028】

【化4】



【式中R₆、R₇、R₈、R₉は、

【0029】



(1)

【0023】[式中R₅は、水素原子またはC₁~C₈のアルキル基、ベンジル基、アリル基、アセチル基等を表わし、好ましくは水素原子又はメチル基である。

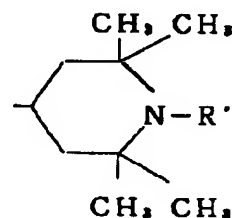
R₁、R₂、R₃、R₄は、低級アルキル基、カルボニル基等を表わし、好ましくはメチル基又はエチル基である。Aはn=1のときは、 $-NH_2$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $=CH_2$ 、 $=O$ 、 $=S$ 、 $-R$ 、 $-OR$ 、 $-OCO-R$ 、 $-NHC_3H_7OCH_3$ 、 $-NHCSSH$ 等(ここでRは、アルキル基、 $-CH=CH_2$ 、

【0024】

【化2】

【化3】

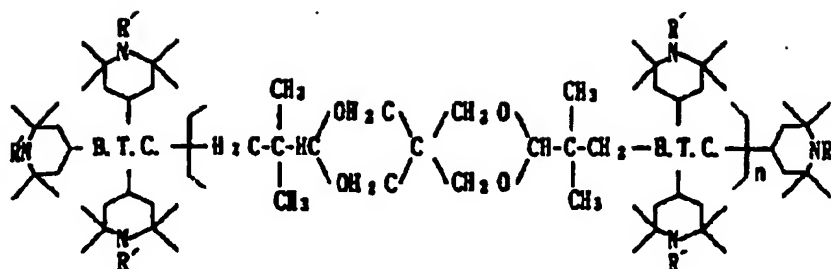
【化5】



【0030】を表わし、R'は、 $-H$ 、 $-CH_3$ を表わす。]で表わされる化合物、又は、

【0031】

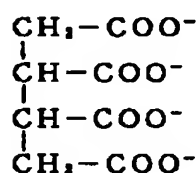
【化6】



【式中B. T. C. は、

【0032】

【化7】



【0033】を表わし、R' は、-H、-CH₃を表わす。】で表わされる化合物。

【0034】具体的には、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) マロネート、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) フタレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール、ビス-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-N-メチルピペリジル) セバケート、ジ-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-n-ブチル-2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) マロネート、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-カルボニルオキシピペリジノ)-p-ジメチルベンジル、2, 2, 4, 4-テトラメチル-7-オキサ-3, 20-ジアザ-21-オキソ-ジスピロ[5・1・9・19]ヘネイコン、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル) セバケート、ジメチルスクシネート、2-(4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニル) エタノール縮合物、[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) イミノ}-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル- {4-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル) イミノ}-ヘキサメチレン- {4-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル) イミノ}] 等を水に可溶化したものを挙げることができる。これらの中でもビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) マロネート、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル) セバケート、ビス-(2, 2, 6, 6-

-テトラメチル-4-ピペリジル) フタレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノールが好ましい。

【0035】一方、本発明の実施形態において、無機系紫外線吸収剤としては、酸化チタン、酸化亜鉛または酸化セリウムの内の少なくとも1つを使用する。その理由は、このような無機系紫外線吸収剤は、有機系紫外線吸収剤に比して安定性が高く、紫外線照射による分解（そのことによる紫外線吸収能低下）や分解による変色が無いという利点を有するからである。

【0036】特に好ましい実施形態としては、酸化チタン、酸化亜鉛または酸化セリウムが、Al、SiまたはZrの含水金属酸化物の内の少なくとも1つで被覆されている無機系紫外線吸収剤である。その理由は、例えば、酸化チタン(TiO₂)が光酸化触媒の能力を持ち、約400nm以下の短波長(紫外線)を吸収して活性な酸素(O₃、O₂・ラジカル、・OHラジカル等)を発生し、この活性な酸素が染料やインク受容層のバインダー樹脂等を攻撃して染料の変・退色や記録媒体の変色の原因になっているので、この活性な酸素の発生を抑制するためである。なお、酸化チタンを無機系紫外線吸収剤として使用するときには、この活性酸素発生抑制手段として、Znなどの異種元素をドーピングして結晶の安定化を図ることもでき、これも本発明の好ましい実施形態である。

【0037】上記ラジカルクエンチャーと無機系紫外線吸収剤の含有量(配合量)について説明すると、

・記録媒体への使用

基材に混入する場合は、基材の乾燥重量100重量部に対し、紫外線吸収剤を1~30重量部、ヒンダードアミン系化合物を1~40重量部の割合で配合するのが好ましい。紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系化合物の配合量が上記の範囲の下限より少ないときには、耐光性に劣り、また、上限を超えると基材の強度が弱くなる。

・インク受容層などの層に含有させる場合は、層の乾燥重量100重量部に対し、紫外線吸収剤を0.1~10重量部、ヒンダードアミン系化合物を0.01~20重量部の割合で配

合するのが好ましい。ラジカルエンチャーが下限未満では、ラジカルエンチ能が小さく所望の効果が得られず、逆に、上限を超えると、インク吸収性や発色に悪影響を与えたり、インク受容層等の層のバインダーの接着力や物理的強度を弱めたりするので、いずれの場合も好ましくない。また、無機系紫外線吸収剤が下限未満では、紫外線吸収能が小さく、逆に上限を超えると、インク吸収能が低下したり、凝集などによる画像のくすみが生じたりして、いずれの場合も好ましくない。

【0038】・記録液への使用

染料又は顔料100重量部に対し、紫外線吸収剤を0.01～10重量部、ヒンダードアミン系化合物を0.01～10重量部の割合で配合するのが好ましい。紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系化合物の配合量が上記の範囲の下限を下回ると、必要とする効果が得られず耐光性が劣り、上限を

超えると粘度変化等の物性の変動のためにインクの吐出の制御ができなくなったり、ヘッドの目づまりやクリーニング機構の故障の原因となってしまう好ましくない。

【0039】




【実施例】次に、本発明の実施例を比較例と共に挙げ、本発明を具体的に説明する。なお、部は、特に断わりが無い限り重量基準である。

【0040】（実施例1～22，比較例1～3）秤量100g/m²、サイズ度22秒の上質紙を基材とし、この基材上に下記の表1，2に記載のインク受容層を形成するコーティング組成物を乾燥塗工量が20g/m²となるようにバーコート法でコーティングし、110℃で5分間熱風乾燥し、本発明の記録媒体及び比較例の記録媒体を得た。

【0041】

【表1】

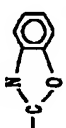




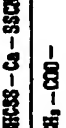
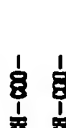
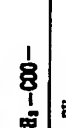
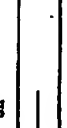



表1 (実施例1~13)

	ヒンダードアミン (化1)										無機系炭素 繊維収率		シリカ 含有量	シリカ 743-4 含有量	シリカ P-103 含有量	水 含有量
	A	n	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	含有 量	含有 量	含有 量	含有 量	含有 量	含有 量
実施例1	-OH	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	0.01	710 ₂	0.1	73.0	17.89	550.0
2	-OH	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	0.7	710 ₂	0.7	71.0	18.6	550.0
3	-OH	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	20.0	710 ₂	10.0	50.0	13.0	550.0
4	-OH	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	0.7	ZnO	0.7	71.0	18.6	550.0
5	-OH	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	0.7	CaO ₂	0.7	71.0	18.6	550.0
6	-OCH ₃ - 	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	0.7	710 ₂	0.7	71.0	18.6	550.0
7	-NH ₂	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	0.7	710 ₂	0.7	71.0	18.6	550.0
8	-OCH ₃ -  -COO-	2	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	0.7	710 ₂	0.7	71.0	18.6	550.0
9	-OCH ₃ -COO-	2	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	0.7	710 ₂	0.7	71.0	18.6	550.0
10	-OCH ₃ (CH ₂) ₂ COO-	2	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	0.7	710 ₂	0.7	71.0	18.6	550.0
11	=CH ₂	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	0.7	710 ₂	0.7	71.0	18.6	550.0
12	-O	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	0.7	710 ₂	0.7	71.0	18.6	550.0
13	- 	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	0.7	710 ₂	0.7	71.0	18.6	550.0

【0042】

【表2】

表2 (実施例14～比較例3)

	A	ヒンダードアミン (化1)										無機系紫外線吸収剤		シリカ含有量	シリカ含有量	P-103含有量	水含有量
		n	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	含有量	含有量				
実施例14		1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	0.7	TiO ₂	71.0	18.6	8.0	550.0
15		1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	0.7	TiO ₂	71.0	18.6	8.0	550.0
16		1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	0.7	TiO ₂	71.0	18.6	8.0	550.0
17		1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	0.7	TiO ₂	71.0	18.6	8.0	550.0
18		1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	0.7	TiO ₂	71.0	18.6	8.0	550.0
19		2	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	0.7	TiO ₂	71.0	18.6	8.0	550.0
20		2	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	0.7	TiO ₂	71.0	18.6	8.0	550.0
21		2	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	0.7	TiO ₂	71.0	18.6	8.0	550.0
22		4	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	0.7	TiO ₂	71.0	18.6	8.0	550.0
比較例1		1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	2.0	TiO ₂	72.0	17.0	8.0	550.0
2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	TiO ₂	72.0	17.0	8.0	550.0
3		1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	42.0	TiO ₂	20.0	3.0	3.0	550.0

【0043】(実施例23～26) 秤量100g/m²、サイズ度22秒の上質紙を基材とし、この基材上に下記の表3に記載のインク受容層を形成するコーティング組成物を乾燥塗工量が20g/m²となるようにバーコーター法でコーティングし、次いで、下記の表3に記載のヒンダードアミンと無機系紫外線吸収剤を含有せしめた紫外線吸収層を

乾燥塗工量が2g/m²となるようにバーコーター法でコーティングし、110℃で5分間熱風乾燥し、本発明の記録媒体を得た。

【0044】

【表3】

表3 (実施例23~26)

		ヒンダードアミン (化1)								無機系紫外線吸収剤		シリカ 含有量	酸化チタン 含有量	酸化亜鉛 含有量	水 含有量
		A	n	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	含有量		含有量				
実施例23	インク受容層	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	73.0	18.0	9.0	550.0
	紫外線吸収層	-OH	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	0.01	TiO ₂	0.1	—	99.99	—	800.0
24	インク受容層	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	73.0	18.0	9.0	550.0
	紫外線吸収層	-OH	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	3.0	TiO ₂	3.0	—	94.0	—	800.0
25	インク受容層	-OH	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	2.0	—	—	72.0	17.0	9.0	550.0
	紫外線吸収層	-OH	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	0.01	TiO ₂	0.1	—	99.99	—	800.0
26	インク受容層	-OH	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	2.0	—	—	72.0	17.0	9.0	550.0
	紫外線吸収層	-OH	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	3.0	TiO ₂	3.0	—	94.0	—	550.0



【0045】(実施例27~49, 比較例4, 5) アシッドレッド 52 (Acid Red52) 2.0部, エタノール 5.0部, ジエチレングリコール15.0部, 下記の表4, 5に記載の割合のヒンダードアミン系化合物と無機系紫外線吸

収剤および残部が水からなるインク組成物。

【0046】

【表4】

表4 (実施例27~39)

		ヒンダードアミン (化1)								無機系紫外線吸収剤	
		A	n	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	含有量		含有量
実施例27	-OH		1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	0.01	TiO ₂	0.01
28	-OH		1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	0.2	TiO ₂	0.2
29	-OH		1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	3.0	TiO ₂	10.0
30	-OH		1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	10.0	TiO ₂	2.0
31	-OH		1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	0.2	ZnO	0.2
32	-OH		1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	0.2	CaO	0.2
33	-OCO- 		1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	0.2	TiO ₂	0.2
34	-NH ₂		1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	0.2	TiO ₂	0.2
35	-OCO-  -COO-		2	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	0.2	TiO ₂	0.2
36	-OCOCH ₂ COO-		2	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	0.2	TiO ₂	0.2
37	-OCO(CH ₂) ₃ COO-		2	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	0.2	TiO ₂	0.2
38	-CH ₃		1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	0.2	TiO ₂	0.2
39	=O		1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	0.2	TiO ₂	0.2

【0047】

【表5】

表5【実施例40～49、比較例4、5】

	A	ヒンダードアミン (化1)							無機系紫外線吸収剤	
		a	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	含有量		含有量
実施例40		1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	0.2	TiO ₂	0.2
41		1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	0.2	TiO ₂	0.2
42		1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	0.2	TiO ₂	0.2
43		1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	0.2	TiO ₂	0.2
44	-NH(CH ₂) ₆ OCH ₃	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	0.2	TiO ₂	0.2
45	-NHCSNH	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	0.2	TiO ₂	0.2
46	-NH(CH ₂) ₆ NH	2	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	0.2	TiO ₂	0.2
47	-NHCS-C ₆ -SSCNH-	2	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	0.2	TiO ₂	0.2
48	-NH(CH ₂) ₆ O-N(CH ₂) ₆ NH-	2	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	0.2	TiO ₂	0.2
49		4	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	0.2	TiO ₂	0.2
比較例4	-OH	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	1.0	TiO ₂	12.0
5	-OH	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	12.0	TiO ₂	2.0

【0048】（実施例50～52、比較例6、7）秤量100g/m²、サイズ度22秒の上質紙を抄紙する際に、基材の乾燥重量100重量部に対し、ヒンダードアミン系化合物、無機系紫外線吸収剤を下記の表6に記載の割合で配合した（なお、実施例52においては、更に、バインダ

ーとしてポリビニルアルコールを10部配合した）。次いで、この上質紙の上に下記のコーティング組成物をコーティングした。

【0049】

【表6】

表6【実施例50～52、比較例6、7】

	A	ヒンダードアミン (化1)							無機系紫外線吸収剤	
		a	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	含有量		含有量
実施例50	-OH	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	1.0	TiO ₂	1.0
51	-OH	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	40.0	TiO ₂	5.0
52	-OH	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	10.0	TiO ₂	30.0
比較例6	-OH	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	60.0	TiO ₂	5.0
7	-OH	1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	10.0	TiO ₂	40.0

【0050】（コーティング組成物）

シリカ	73.0部
ポリビニルアルコール	18.0部
第4級アンモニウム塩ポリマー（バビオゲンP-103、センカ社製）	9.0部
（小計100.0部）	
水	550.0部

【0051】上記の実施例及び比較例の評価は、下記に示す方法により行ない、その結果を表7に示す。

◇試験方法

(1) 印刷は、セイコー・エプソン社製のPM-700Cで行ない、マゼンタのフルベタの光学濃度の変化で評価した。光照射は、南向きの窓の内側にサンプルを貼付して行な

い、2週間、1ヶ月放置又はそれと同等の照射量となるようにしたアトラス社製キセノンウエザメータC:35Aにより行なった。光学濃度が、未照射に対し90%を超えるものをA；光学濃度が、未照射に対し80～90%のものをB；光学濃度が、未照射に対し80%未満のものをC；とした。

(2) 耐水性は、アトマイザで10cmから0.5m lの水を直径10cmになるように噴霧してから直ぐふきとり、“にじむ”かを確かめた。

(3) インク受容層強度は、インク受容層にセロハンテープを乗せた後10g/cm²の加重をかけてからはがした時に、インク受容層がほとんどはがれてこないものを10、

ほぼ全てはがれてしまうものを1として10段階で評価した。実用上ほとんど問題のないのは8以上のものである。

【0052】

【表7】

表7 (評価)

	耐光性		インク受容層強度		耐光性		インク受容層強度		耐光性		インク受容層強度
	2週間後	1ヶ月後			2週間後	1ヶ月後			2週間後	1ヶ月後	
実施例1	B	B	10	比較例1	B	C	10	実施例41	A	B	—
2	A	A	10	2	C	C	10	42	A	B	—
3	A	A	10	3	A	A	6	43	A	B	—
4	A	A	10					44	A	B	—
5	A	A	10	実施例23	A	B	10	45	A	B	—
6	A	A	9	24	A	A	10	46	A	B	—
7	A	A	10	25	A	A	10	47	A	B	—
8	A	A	9	26	A	A	10	48	A	B	—
9	A	A	9	27	B	B	—	49	A	B	—
10	A	A	9	28	A	B	—				
11	A	A	9	29	A	A	—	比較例4	ヘッド目づまり(凝集)		
12	A	A	10	30	A	A	—	5	インク飛ばす(粒度大)		
13	A	A	9	31	A	B	—				
14	A	A	9	32	A	B	—	実施例50	B	B	
15	A	A	9	33	A	B	—	51	A	A	
16	A	A	9	34	A	B	—	52	A	A	
17	A	A	9	35	A	B	—				
18	A	A	10	36	A	B	—	比較例6	インク吸収せず		
19	A	A	10	37	A	B	—	7	紙強度低く印刷不可		
20	A	A	10	38	A	B	—				
21	A	A	10	39	A	B	—				
22	A	A	9	40	A	B	—				

【0053】上記の結果から、本発明の実施例が優れた耐光性を示すことが明らかである。また、ラジカルエンチャーと無機系紫外線吸収剤の添加によっても記録媒

体の強度(インク受容層強度)やインクの吸収性、インクの吐出性などに悪影響を与えることがないことが明らかである。そして、全ての記録媒体において“にじみ”が

なく良好な印刷がなされていることを確認した。

【0054】また、ヒンダードアミンとして、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリドン塩酸塩, 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミン, 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルチオール等についても同様の効果が奏せられた。更に、紫外線吸収剤として、酸化チタンは、超微粒子の酸化チタンを使用した。該酸化チタンのグレードと違ったグレードのもの（石原産業社製）やRFシリーズの酸化チタン（堺化学工業社製）、酸化亜鉛、酸化セリウムについて

も同様の効果が得られた。

【0055】

【発明の効果】本発明に係る記録媒体及び記録液は、以上詳記したとおり、ラジカルクエンチャーと無機系紫外線吸収剤を併用することを特徴とし、これにより、耐光性、耐水性に優れた画像を形成することができるとともに、記録媒体の強度（インク受容層強度）やインクの吸収性、インクの吐出性などに悪影響を与えることのない、実用性の高い記録媒体および記録液を提供することができる。